

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/049872	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 02379	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 17/03/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 30/03/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Z** **ichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B32B15/08 C08G18/48 C08G18/66 C08J9/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 E04C B32B F16L C08G C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 99 64233 A (BASF AG ;FORSTER HEINZ (DE); RANK MATHAEUS (DE); BARTZ THOMAS (DE)) 16. Dezember 1999 (1999-12-16) Seite 3, Zeile 47 -Seite 4, Zeile 5,10-17	1,4-8, 10-12
A	Seite 8, Zeile 14,15 -Seite 11, Zeile 16-20; Ansprüche 1-8 ---	9
Y	EP 0 728 783 A (ELASTOGRAN GMBH) 28. August 1996 (1996-08-28) Spalte 1, Zeile 5-20; Ansprüche 1-3 Seite 7, Zeile 50 -Seite 8, Zeile 20 ---	1,4,7, 10-12
Y	WO 98 21259 A (ICI PLC) 22. Mai 1998 (1998-05-22)	1,4,7,8, 10
Y	Seite 2, Zeile 15-23-26 -Seite 4, Absätze 2-4; Ansprüche 15,22 Seite 12, Zeile 20-21-25, Absatz 2 -Seite 14, Absatz 1 ---	5,11,12
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. August 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Derz, T

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, Y	EP 0 960 723 A (BASF AG) 1. Dezember 1999 (1999-12-01) Absätze '0025!-'0026!-'0042!-'0043!-'0063!-'0077!; Tabelle 1 ---	1,3,8,10
Y	US 5 649 430 A (WARD III WILLIAM JESSUP) 22. Juli 1997 (1997-07-22) Spalte 3, Zeile 40-45; Ansprüche 1-3,7 ---	1,3,7,10
A	EP 0 602 760 A (GRACE W R & CO) 22. Juni 1994 (1994-06-22) Seite 5, Zeile 41-51 -Seite 6, Zeile 18; Ansprüche 1,2,5-8,10; Beispiel 5 Seite 8, Zeile 33-45 ---	1,9
P, Y	EP 0 936 240 A (BASF AG) 18. August 1999 (1999-08-18) Seite 1, Absätze 56,57; Anspruch 10 ---	1,3,5,7, 8,10
A	DE 43 03 887 A (BAYER AG) 21. April 1994 (1994-04-21) Seite 3, Zeile 34; Ansprüche 1,2; Beispiele -----	1,7,8,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

/EP 00/02379

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9964233	A	16-12-1999	DE 19825085 A	09-12-1999
EP 0728783	A	28-08-1996	DE 19502969 A	01-08-1996
			AT 168704 T	15-08-1998
			CA 2165614 A	01-08-1996
			DE 59600352 D	27-08-1998
			ES 2118646 T	16-09-1998
			US 5688835 A	18-11-1997
WO 9821259	A	22-05-1998	AU 4707997 A	03-06-1998
			BG 103420 A	31-01-2000
			BR 9712760 A	19-10-1999
			CZ 9901637 A	11-08-1999
			EP 0937112 A	25-08-1999
			HU 9904142 A	28-04-2000
			NO 992233 A	07-05-1999
			PL 333172 A	22-11-1999
			US 6043292 A	28-03-2000
			ZA 9709385 A	01-07-1998
EP 0960723	A	01-12-1999	DE 19823585 A	02-12-1999
			NO 992527 A	29-11-1999
US 5649430	A	22-07-1997	US 5567739 A	22-10-1996
			JP 9118731 A	06-05-1997
EP 0602760	A	22-06-1994	US 5391686 A	21-02-1995
			AU 5239593 A	30-06-1994
			CA 2111765 A	18-06-1994
			CN 1089965 A	27-07-1994
EP 0936240	A	18-08-1999	DE 19805879 A	19-08-1999
DE 4303887	A	21-04-1994	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/02379

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B32B15/08 C08G18/48 C08G18/66 C08J9/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 E04C B32B F16L C08G C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 99 64233 A (BASF AG ;FORSTER HEINZ (DE); RANK MATHAEUS (DE); BARTZ THOMAS (DE)) 16 December 1999 (1999-12-16) page 3, line 47 -page 4, line 5,10-17 page 8, line 14,15 -page 11, line 16-20; claims 1-8	1,4-8, 10-12
A		9
Y	EP 0 728 783 A (ELASTOGRAN GMBH) 28 August 1996 (1996-08-28) column 1, line 5-20; claims 1-3 page 7, line 50 -page 8, line 20	1,4,7, 10-12
Y	WO 98 21259 A (ICI PLC) 22 May 1998 (1998-05-22) page 2, line 15-23-26 -page 4, paragraphs 2-4; claims 15,22 page 12, line 20-21-25, paragraph 2 -page 14, paragraph 1	1,4,7,8, 10 5,11,12
Y		
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 August 2000

Date of mailing of the international search report

22/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Derz, T

Int. Patent Application No.
PCT/EP 00/02379

Form PCT/SA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Int: onal Application No

PCT/EP 00/02379

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9964233	A	16-12-1999	DE 19825085 A	09-12-1999
EP 0728783	A	28-08-1996	DE 19502969 A	01-08-1996
			AT 168704 T	15-08-1998
			CA 2165614 A	01-08-1996
			DE 59600352 D	27-08-1998
			ES 2118646 T	16-09-1998
			US 5688835 A	18-11-1997
WO 9821259	A	22-05-1998	AU 4707997 A	03-06-1998
			BG 103420 A	31-01-2000
			BR 9712760 A	19-10-1999
			CZ 9901637 A	11-08-1999
			EP 0937112 A	25-08-1999
			HU 9904142 A	28-04-2000
			NO 992233 A	07-05-1999
			PL 333172 A	22-11-1999
			US 6043292 A	28-03-2000
			ZA 9709385 A	01-07-1998
EP 0960723	A	01-12-1999	DE 19823585 A	02-12-1999
			NO 992527 A	29-11-1999
US 5649430	A	22-07-1997	US 5567739 A	22-10-1996
			JP 9118731 A	06-05-1997
EP 0602760	A	22-06-1994	US 5391686 A	21-02-1995
			AU 5239593 A	30-06-1994
			CA 2111765 A	18-06-1994
			CN 1089965 A	27-07-1994
EP 0936240	A	18-08-1999	DE 19805879 A	19-08-1999
DE 4303887	A	21-04-1994	NONE	

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: <div style="text-align: center;">12 October 2000 (12.10.00)</div>	
International application No.: <div style="text-align: center;">PCT/EP00/02379</div>	Applicant's or agent's file reference: <div style="text-align: center;">0050/049872</div>
International filing date: <div style="text-align: center;">17 March 2000 (17.03.00)</div>	Priority date: <div style="text-align: center;">30 March 1999 (30.03.99)</div>
Applicant: <div style="text-align: center;">BARTZ, Thomas et al</div>	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

26 August 2000 (26.08.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: <div style="text-align: center;">J. Zahra</div> Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/049872	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02379	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 17/03/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 30/03/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B32B15/08		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☒ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 26/08/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 20.08.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Stock, H Tel. Nr. +49 89 2399 8458 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-16 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-12 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	2
	Nein: Ansprüche	1,3-12
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

Abschnitt V

Keines der im Internationalen Recherchenbericht genannten Dokumente weist alle Merkmale der unabhängigen Ansprüche 1,7 und 10-12 auf.

Aufgrund der fehlenden erfindungswesentlichen Merkmale (siehe Abschnitt VIII) kann die objektive Aufgabenstellung nur in der Bereitstellung eines Verbunds aus Metall und Polyurethanschaum gesehen werden, wobei Wasser als Treibmittel wegen Korrosionsgefahr zu vermeiden ist. Inerte Gase als Treibmittel wie Kohlendioxid oder Edelgase sind aus WO-A-98/21259 (siehe Seite 12, Zeilen 1-30) oder US-A-5 649 430 (siehe Spalte 3, Zeilen 61-66) bekannt. Der Fachmann würde diese in naheliegender Weise zur Lösung der gestellten Aufgabe heranziehen.

Keines der Dokumente gibt Hinweis auf die vorteilhafte Verwendung von Luft als Treibmittel. Dadurch werden Dimensionsänderungen aufgrund von Diffusion vermieden. Dieser Vorteil ist im Stand der Technik nicht nahegelegt. Anspruch 2 genügt somit Artikel 33 (2) und (3) PCT.

Abschnitt VI

WO-A-99/64233, veröffentlicht am 16.12.1999 und derselben Anmelderin gehörend, beansprucht das Prioritätsdatum vom 05.06.1998. Infolge der in Abschnitt VIII genannten Mängel ist es zumindest im Geltungsbereich des Europäischen Patentübereinkommens für die Neuheitsprüfung der Ansprüche 1 und 4-12 relevant.

Abschnitt VIII

Das erfindungswesentliche Gas kann laut Seite 2, Zeile 40 auch Kohlendioxid sein, welches bevorzugt bereits gasförmig eingesetzt wird. Folglich umfassen die Ansprüche auch bekannte Verbundmaterialien, in denen Kohlendioxid bewußt als Treibmittel eingesetzt wird oder aus Restfeuchtigkeit der Komponenten in den beanspruchten Mengen entsteht.

Die anscheinend verfahrenswesentlichen Molekularsiebe zur Trocknung stellen nur ein wahlweises Merkmal dar und scheinen nur in Anspruch 9 auf.

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

1772
9/937788

17M1/17E1

Applicant's or agent's file reference 0050/049872	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/02379	International filing date (day/month/year) 17 March 2000 (17.03.00)	Priority date (day/month/year) 30 March 1999 (30.03.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B32B 15/08		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☒ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

RECEIVED
JAN 14 2002
TC 1700

Date of submission of the demand 26 August 2000 (26.08.00)	Date of completion of this report 20 August 2001 (20.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/02379

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☒ the international application as originally filed.
- ☐ the description, pages 1-16, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the claims, Nos. 1-12, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/02379

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	2	YES
	Claims	1, 3-12	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

None of the documents listed in the international search report has all the features of independent Claims 1, 7 and 10-12.

Given the lack of features essential to the invention (see Box VIII), the objective problem of interest can be considered merely to be that of preparing a composite from metal and polyurethane foam, the use of water as propellant being avoided owing to the risk of corrosion. The use of inert gases such as carbon dioxide, or noble gases as propellant is known from WO-A-98/21259 (see page 12, lines 1-30) and US-A-5 649 430 (see column 3, lines 61-66). A person skilled in the art would use this information in an obvious manner to solve the problem of interest.

None of the documents indicates the advantageous use of air as propellant, by means of which changes in dimension resulting from diffusion are avoided. This advantage is not suggested by the prior art. Claim 2 therefore satisfies PCT Article 33(2) and (3).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/02379

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: Box VI

WO-A-99/64233, published on 16 December 1999 and by the same applicant, claims a priority date of 5 June 1998. Given the defect specified in Box VIII, said document is relevant to the examination of the novelty of Claims 1 and 4-12, at least within the remit of the European Patent Convention.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

According to page 2, line 40, the gas that is essential to the invention can also be carbon dioxide, which has already been used in a preferably gaseous form. Consequently, the claims also cover known composite materials in which carbon dioxide is consciously used as propellant or results from the residual moisture from the components in the claimed quantities.

The molecular sieves for drying purposes, which are apparently essential to the method, represent only an optional feature and appear only in Claim 9.

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : B32B 15/08, C08G 18/48, 18/66, C08J 9/12		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/59718
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. Oktober 2000 (12.10.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02379		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 17. März 2000 (17.03.00)			
(30) Prioritätsdaten: 199 14 420.6 30. März 1999 (30.03.99) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BARTZ, Thomas [DE/DE]; Rohrbachstr. 15a, D-85259 Wiedenhausen (DE). KNOBLAUCH, Georg [DE/DE]; Feichthofstrasse 128, D-81247 München (DE). WILD, Heike [DE/DE]; Hubertusstrasse 66, D-82140 Olching (DE). FORSTER, Heinz [DE/DE]; Fichtenweg 18, D-82515 Wolfartshausen (DE). MERTES, Jürgen [DE/DE]; Ahornweg 8, D-67122 Altrip (DE). REESE, Hans-Juergen [DE/DE]; Johann-Sebastian-Bach-Strasse 22, D-82140 Olching (DE). RANK, Mathäus [DE/DE]; Dahlienweg 3, D-82140 Olching (DE). HOHL, Karl-Werner [DE/DE]; Eichenstrasse 6, D-82291 Mammendorf (DE).			
		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(54) Title: COMPOSITE ELEMENTS CONTAINING POLYISOCYANATE-POLYADDITION PRODUCTS			
(54) Bezeichnung: VERBUNDELEMENTE ENTHALTEND POLYISOCYANAT-POLYADDITIONSPRODUKTE			
(57) Abstract			
The invention relates to composite elements that contain the following layer structure: (i) 2 to 20 mm metal; (ii) 10 to 300 mm polyisocyanate-polyaddition products which are obtained by reacting (a) isocyanates with (b) compounds that are reactive to isocyanates in the presence of 1 to 50 vol.-%, based on the volume of the polyisocyanate-polyaddition products, of at least one gas (c) and optionally (d) catalysts and/or (f) auxiliary agents or additives; (iii) 2 to 20 mm metal.			
(57) Zusammenfassung			
Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen: (i) 2 bis 20 mm Metall, (ii) 10 bis 300 mm Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von 1 bis 50 Volumen-%, bezogen auf das Volumen der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (f) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen, (iii) 2 bis 20 mm Metall.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verbundelemente enthaltend Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen:

- 10 (i) 2 bis 20 mm, bevorzugt 5 bis 20 mm, besonders bevorzugt 5 bis 10 mm Metall,
- (ii) 10 bis 300 mm, bevorzugt 10 bis 100 mm Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von 0,1 bis 50, bevorzugt 1 bis 20 Volumen-%, bezogen auf das Volumen der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (e) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen,
- 15 (iii) 2 bis 20 mm, bevorzugt 5 bis 20 mm, besonders bevorzugt 5 bis 10 mm Metall.
- 20

Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf Verfahren zur Herstellung dieser Verbundelemente und deren Verwendung.

- 25 Für Konstruktion von Schiffen, beispielsweise Schiffsrümpfen und Laderaumabdeckungen, Brücken oder Hochhäusern müssen Konstruktionsteile verwendet werden, die erheblichen Belastungen durch äußere Kräfte standhalten können. Derartige Konstruktionsteile bestehen aufgrund dieser Anforderungen üblicherweise aus Metall-
- 30 platten oder Metallträgern, die durch eine entsprechende Geometrie oder geeignete Verstrebungen verstärkt sind. So bestehen Schiffsrümpfe von Tankschiffen aufgrund von erhöhten Sicherheitsnormen üblicherweise aus einem inneren und einem äußeren Rumpf, wobei jeder Rumpf aus 15 mm dicken Stahlplatten, die durch ca.
- 35 2 m lange Stahlverstrebungen miteinander verbunden sind, aufgebaut ist. Da diese Stahlplatten erheblichen Kräften ausgesetzt sind, werden sowohl die äußere, als auch die innere Stahlhülle durch aufgeschweißte Verstärkungselemente versteift. Nachteilig an diesen klassischen Konstruktionsteilen wirken sich sowohl die
- 40 erheblichen Mengen an Stahl aus, die benötigt werden, als auch die zeit- und arbeitsintensive Herstellung. Zudem weisen derartige Konstruktionsteile ein erhebliches Gewicht auf, wodurch sich eine geringere Tonnage der Schiffe und ein erhöhter Treibstoffbedarf ergibt. Zusätzlich sind solche klassischen Konstruktionselemente auf der Basis von Stahl sehr pflegeintensiv, da sowohl die
- 45 äußeren Oberfläche, als auch die Oberflächen der Stahlteile zwi-

schen der äußeren und inneren Hülle regelmäßig gegen Korrosion geschützt werden müssen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Konstruktionsteile zu entwickeln, die großen Belastungen durch äußere Kräfte standhalten und beispielsweise im Schiff-, Brücken- oder Hochhausbau Verwendung finden können. Die zu entwickelnden Konstruktionsteile, auch Verbundelemente genannt, sollen als Ersatz für bekannte Stahlkonstruktionen dienen und insbesondere Vorteile hinsichtlich Gewicht, Herstellungsprozeß und Wartungssintensität aufweisen. Insbesondere sollten die Verbundelemente mit großen Abmessungen einfach und schnell herzustellen sein und zudem durch eine verbesserte Stabilität gegen Hydrolyse im Schiffbau verwendbar sein.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die eingangs beschriebenen Verbundelemente gelöst.

Die erfindungsgemäßen Verbundelemente weisen neben hervorragenden mechanischen Eigenschaften insbesondere den Vorteil auf, daß auch Verbundelemente mit sehr großen Abmessungen zugänglich sind. Derartige Verbundelemente, die erhältlich sind durch Herstellung eines Kunststoffes (ii) zwischen zwei Metallplatten (i) und (iii), waren bislang aufgrund des Schrumpfes des Kunststoffes (ii) während und nach seiner Umsetzung nur eingeschränkt zugänglich. Aufgrund des Schrumpfes des Kunststoffes (ii), beispielsweise der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, erfolgt eine teilweise Ablösung des Kunststoffes (ii) von den Metallplatten (i) und/oder (iii). Gerade eine möglichst vollständige und sehr gute Haftung des Kunststoffes (ii) an den Metallplatten (i) und/oder (iii) ist aber für die mechanischen Eigenschaften eines solchen Verbundelementes von besonderer Bedeutung. Durch die Umsetzung von (a) mit (b) in Gegenwart von (c) wird der Schrumpf von (ii) und damit eine teilweise Ablösung von (i) und/oder (iii) weitgehend vermieden.

Als Komponente (c) zur Herstellung von (ii) können allgemein bekannte, bei einer Temperatur von 25 °C und einem Druck vom 1 bar bevorzugt gasförmige Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Luft, Kohlendioxid, Stickstoff, Helium und/oder Neon. Bevorzugt wird Luft eingesetzt. Die Komponente (c) ist bevorzugt gegenüber der Komponente (a), besonders bevorzugt gegenüber den Komponenten (a) und (b) inert, d.h. eine Reaktivität des Gases gegenüber (a) und (b) ist kaum, bevorzugt nicht nachzuweisen. Der Einsatz des Gases (c) unterscheidet sich grundlegend von dem Einsatz üblicher Treibmittel zur Herstellung von geschäumten Polyurethanen. Während übliche Treibmittel flüssig eingesetzt werden

und während der Umsetzung entweder aufgrund der Wärmeentwicklung verdampfen oder aber im Falle des Wassers aufgrund der Reaktion mit den Isocyanatgruppen gasförmiges Kohlendioxid entwickeln, wird in der vorliegenden Erfindung die Komponente (c) bevorzugt
5 bereits gasförmig eingesetzt.

Bevorzugt werden zur Herstellung von (ii) als (e) übliche Schaumstabilisatoren eingesetzt, die kommerziell erhältlich und dem Fachmann allgemein bekannt sind, beispielsweise allgemein be-
10 kannte Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Blockcopolymere, z.B. Tegostab 2219 der Firma Goldschmidt. Der Anteil an diesen Schaumstabilisatoren bei der Herstellung von (ii) beträgt bevorzugt 0,001 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zur Herstellung
15 von (ii) eingesetzten Komponenten (b), (e) und gegebenenfalls (d). Der Einsatz dieser Schaumstabilisatoren bewirkt, das die Komponente (c) in der Reaktionsmischung zur Herstellung von (ii) stabilisiert wird.

20 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundelemente kann man derart durchführen, daß man zwischen (i) und (iii) Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii), üblicherweise Polyurethane, die gegebenenfalls Harnstoff- und/oder Isocyanuratstrukturen aufweisen können, durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber
25 Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von 1 bis 50 Volumen-%, bezogen auf das Volumen der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (e) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen herstellt, die an (i) und (iii) haften.

30

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte kann man trotz des Einsatz von (c) als kompakte Produkte bezeichnen, da ein Netzwerk von mit Gas gefüllten Zellen nicht ausgebildet wird.

35 Bevorzugt wird die Umsetzung in einer geschlossenen Form durchgeführt, d.h. (i) und (iii) befinden sich bei der Befüllung mit den Ausgangskomponenten zur Herstellung von (ii) in einer Form, die nach der vollständigen Eintragung der Ausgangskomponenten verschlossen wird. Nach der Umsetzung der Ausgangskomponenten zur
40 Herstellung von (ii) kann das Verbundelement entformt werden.

Bevorzugt kann man die Oberflächen von (i) und/oder (iii), an die (ii) nach der Herstellung der Verbundelemente haftet, mit Sand bestrahlen. Dieses Sandstrahlen kann nach üblichen Verfahren
45 erfolgen. Beispielsweise kann man die Oberflächen unter hohem Druck mit üblichem Sand bestrahlen und damit beispielsweise rei-

nigen und Aufrauhen. Geeignete Apparaturen für eine solche Behandlung sind kommerziell erhältlich.

Durch diese Behandlung der Oberflächen von (i) und (iii), die
5 nach der Umsetzung von (a) mit (b) in Gegenwart von (c) sowie
gegebenenfalls (d) und/oder (e) in Kontakt mit (ii) stehen, führt
zu einer deutlich verbesserten Haftung von (ii) an (i) und (iii).
Das Sandstrahlen wird bevorzugt direkt vor der Einbringung der
Komponenten zur Herstellung von (ii) in den Raum zwischen (i) und
10 (iii) durchgeführt.

Die sandgestrahlten Metallplatten können gegebenenfalls mit
in der Schiffbauindustrie üblichen Primern vorbehandelt werden.
Derartige Produkte sind in der Regel auf Alkyl-Silikat-Basis
15 oder hochzinkhaltige Primer auf Epoxid- oder Polyurethanbasis
und gegebenenfalls teermodifiziert.

Nach der bevorzugten Behandlung der Oberflächen von (i) und (iii)
werden diese Schichten bevorzugt in geeigneter Anordnung,
20 beispielsweise parallel zueinander, fixiert. Der Abstand wird
üblicherweise so gewählt, daß der Raum zwischen (i) und (iii)
eine Dicke von 10 bis 300 mm, bevorzugt 10 bis 100 mm, auf-
weist. Die Fixierung von (i) und (iii) kann beispielsweise durch
Abstandshalter erfolgen. Die Ränder des Zwischenraumes können
25 bevorzugt derart abgedichtet werden, daß der Raum zwischen (i)
und (iii) zwar mit (a), (b) und (c) sowie gegebenenfalls (d)
und/oder (e) gefüllt werden kann, ein Herausfließen dieser
Komponenten aber verhindert wird. Das Abdichten kann mit üblichen
Kunststoff- oder Metallfolien und/oder Metallplatten, die auch
30 als Abstandshalter dienen können, erfolgen.

Die Schichten (i) und (iii) können bevorzugt als übliche Metall-
platten, beispielsweise Stahlplatten, mit den erfindungsgemäßen
Dicken eingesetzt werden.

35 Die Befüllung des Raumes zwischen (i) und (iii) kann sowohl in
vertikaler Ausrichtung von (i) und (iii), als auch in horizonta-
ler Ausrichtung von (i) und (iii) erfolgen.

40 Das Befüllen des Raumes zwischen (i) und (iii) mit (a), (b) und
(c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e) kann mit üblichen
Fördereinrichtungen, bevorzugt kontinuierlich, durchgeführt wer-
den, beispielsweise Hoch- und Niederdruckmaschinen, vorzugsweise
Hochdruckmaschinen.

45

Die Förderleistung kann in Abhängigkeit des zu befüllenden Volumens variiert werden. Um eine homogene Durchhärtung von (ii) zu gewährleisten, wird die Förderleistung und Fördereinrichtung derart gewählt, daß der zu befüllende Raum innerhalb von 0,5 bis 20 min mit den Komponenten zur Herstellung von (ii) gefüllt werden kann.

Als Schichten (i) und (iii), üblicherweise Platten, können übliche Metalle verwendet werden, beispielsweise Eisen, üblicher Stahl, alle Arten von veredeltem Stahl, Aluminium und/oder Kupfer.

Sowohl (i) als auch (iii) können beschichtet, beispielsweise grundiert, lackiert und/oder mit üblichen Kunststoffen beschichtet bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundelemente eingesetzt werden, beispielsweise mit den bereits dargestellten Primern. Bevorzugt werden (i) und (iii) unbeschichtet und besonders bevorzugt beispielsweise durch übliches Sandstrahlen gereinigt eingesetzt.

Die Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten (ii), üblicherweise Polyurethan- und gegebenenfalls Polyisocyanuratprodukten, insbesondere Polyurethanelastomeren, durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (e) Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen ist vielfach beschrieben worden. Die Zugabe von Treibmitteln zu den Ausgangskomponenten zur Herstellung von (ii) wird bevorzugt vermieden. Um einen unkontrollierten Schäumprozeß weitestgehend zu vermeiden, sollten sowohl die Ausgangskomponenten (b) und (c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e) als auch die Oberflächen von (i) und (iii), die mit den Reaktionskomponenten in Berührung kommen, bevorzugt trocken sein.

Der Wassergehalt in der Reaktionsmischung enthaltend (a), (b), (c) und gegebenenfalls (d) und/oder (e) beträgt bevorzugt 0 bis 0,3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 0,03 Gew.-%, insbesondere 0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung. Der Wassergehalt insbesondere in der Komponente (b) kann beispielsweise durch Destillation entsprechend eingestellt werden. Es ist zudem möglich, der Reaktionsmischung Verbindungen zuzugeben, die Wasser binden und damit eine Treibreaktion verhindern. Derartige Verbindungen, beispielsweise Molekularsiebe, sind allgemein bekannt. Z.B. können Silikate und Oxazolidine in geeigneter, bevorzugt fein verteilter Form verwendet werden. Diese Verbindungen können bevorzugt in Mengen von 0 bis 5,

besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, bevorzugt der Komponente (b) zugesetzt werden.

- Die Ausgangsstoffe (a), (b), (d) und (e) in dem erfindungsgemäßen Verfahren werden im Folgenden beispielhaft beschrieben:
- Als Isocyanate (a) kommen die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Isocyanate, bevorzugt Diisocyanate in Frage, die gegebenenfalls nach allgemein bekannten Verfahren biuretisiert und/oder iscyanuratisiert worden sein können. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-diisocyanat-1,4, 2-Methylpentamethylen-diisocyanat-1,5, Tetramethylen-diisocyanat-1,4, Lysinesterdiisocyanate (LDI), Hexamethylen-diisocyanat-1,6 (HDI), Cyclohexan-1,3- und/oder 1,4-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methylcyclohexan (IPDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat (TDI), 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate und/oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Isocyanate. Außerdem können Ester-, Harnstoff-, Allophanat-, Carbodiimid-, Uretidion- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Bevorzugt werden 2,4'-, 2,2'- und/oder 4,4'-MDI und/oder Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate eingesetzt, besonders bevorzugt Mischungen enthaltend Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate und mindestens eines der MDI-Isomere.

- Als (b) gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können beispielsweise Verbindungen eingesetzt werden, die als gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen Hydroxyl-, Thiol- und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweisen, z.B. Polyole ausgewählt aus der Gruppe der Polyetherpolyalkohole, Polyesterpolyalkohole, Polythioether-polyole, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Diese Verbindungen weisen üblicherweise eine Funktionalität von 2 bis 6 und ein Molekulargewicht von 400 bis 8000 auf und sind dem Fachmann allgemein bekannt.

- Beispielsweise kommen als Polyetherpolyalkohole, die nach bekannter Technologie durch Anlagerung von Alkylenoxiden, beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und/oder

1,2-Propylenoxid an übliche Startersubstanzen erhältlich sind. Als Startersubstanzen können beispielsweise bekannte aliphatische, araliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Verbindungen eingesetzt werden, die mindestens eine, bevorzugt 2 bis 4 Hydroxylgruppen und/oder mindestens eine, bevorzugt 2 bis 4 Aminogruppen enthalten. Beispielsweise können als Startersubstanzen Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propan-diol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptan-diol, Glycerin, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Zucker, beispielsweise Saccharose, Pentaerythrit, Sorbitol, Ethylen-diamin, Propandiamin, Neopentandiamin, Hexamethyldiamin, Iso-phorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 2-(Ethyl-amino)ethylamin, 3-(Methylamino)propylamin, Diethylentrimamin, Dipropylentriamin und/oder N,N'-Bis(3-aminopropyl)-ethylendiamin eingesetzt werden.

Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Alkylenoxide verwendet, die zu primären Hydroxylgruppen in dem Polyol führen. Besonders bevorzugt werden als Polyole solche eingesetzt, die zum Abschluß der Alkoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert wurden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen.

Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen hergestellt werden. Die Polyesterpolyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von 480 bis 3000, vorzugsweise 600 bis 2000 und insbesondere 600 bis 1500.

Die erfindungsgemäßen Verbundelemente werden bevorzugt unter Verwendung von Polyetherpolyalkoholen als Komponente (b) zur Umsetzung mit den Isocyanaten hergestellt, zweckmäßigerweise solche mit einer mittleren Funktionalität von 1 bis 8, vorzugsweise 1,5 bis 6, und einem Molekulargewicht von 400 bis 8000.

Die Verwendung von Polyetherpolyalkoholen bietet erhebliche Vorteile durch eine verbesserte Stabilität der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte gegen eine hydrolytische Spaltung und aufgrund der geringeren Viskosität, jeweils im Vergleich mit Polyesterpolyalkoholen. Die verbesserte Stabilität gegen Hydrolyse ist insbesondere bei einem Einsatz im Schiffbau vorteilhaft. Die geringere Viskosität der Polyetherpolyalkohole und der Reaktionsmischung zur Herstellung von (ii) enthaltend die Polyetherpolyal-

kohle ermöglicht eine schnellere und einfachere Befüllung des Raumes zwischen (i) und (iii) mit der Reaktionsmischung zur Herstellung der Verbundelemente. Aufgrund der erheblichen Abmessungen insbesondere von Konstruktionsteilen im Schiffbau sind 5 niedrigviskose Flüssigkeiten von erheblichem Vorteil.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen sind des weiteren Substanzen geeignet, die ein Kohlenwasserstoffgerüst mit 10 bis 40 Kohlenstoffatomen und 2 bis 4 gegenüber Isocyanaten reaktive 10 Gruppen aufweisen. Unter dem Ausdruck Kohlenwasserstoffgerüst ist eine ununterbrochene Abfolge von Kohlenstoffatomen zu verstehen, die nicht wie beispielsweise im Falle von Ethern mit Sauerstoffatomen unterbrochen ist. Als solche Substanzen, im Folgenden auch als (b3) bezeichnet, können beispielsweise Rizinusöl und deren 15 Derivate eingesetzt werden.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können des weiteren zusätzlich zu den genannten Verbindungen mit einem üblichen Molekulargewicht von 400 bis 8000 gegebenenfalls Diöle und/oder 20 Triöle mit Molekulargewichten von 60 bis <400 als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften, z.B. der Härte, kann sich jedoch der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder 25 gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Die Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht von 60 bis 300 auf. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diöle mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, 30 Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triöle, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan, 35 niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und den vorgenannten Diölen und/oder Triölen als Startermoleküle und/oder Diamine wie z.B. Diethyltoluendiamin und/oder 3,5-Dimethylthio-2,4-toluendiamin.

40

Sofern zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 30 Gew.-%, 45 bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), zum Einsatz.

Außerdem können als (b) aliphatische, araliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Carbonsäuren zur Optimierung des Härtungsverlaufes bei der Herstellung von (ii) eingesetzt werden. Beispiele für solche Carbonsäuren sind Ameisensäure, Essigsäure, 5 Bernsteinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Phenylelessigsäure, Phthalsäure, Toluolsulfonsäure, Derivate der genannten Säuren, Isomere der genannten Säuren und beliebigen Mischungen der genannten Säuren. Der Gewichtsanteil dieser Säuren kann 0 bis 5 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (b), betragen.

Bevorzugt setzt man als (b) eine Mischung ein, die enthält:

- 15 (b1) 40 bis 99 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,5 bis 2,99 und einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 8000 und
(b2) 1 bis 60 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 3 bis 5 und einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 8000, wobei die Gewichtsangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Mischung bezogen sind.
20

Besonders bevorzugt setzt man als (b) eine Mischung ein, die enthält:

- 25 (b1) 40 bis 98, bevorzugt 50 bis 80 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,9 bis 3,2, bevorzugt 2,5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 2500 bis 8000,
30 (b2) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,9 bis 3,2, bevorzugt 2,5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 399 und
(b3) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% mindestens eines aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder araliphatischen Diols mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die Gewichtsangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Mischung bezogen sind.
35

40 Bevorzugt beträgt das Gewichtsverhältnis von Polyetherpolyalkoholen zu Polyesterpolyalkoholen in der Komponente (b) > 100, besonders bevorzugt > 1000, insbesondere werden zur Herstellung von (ii) keine Polyesterpolyalkohole als (b) eingesetzt.

45 Mit dem Einsatz von Amin-gestarteten Polyetherpolyalkoholen kann zudem das Durchhärteverhalten von der Reaktionsmischung zur Herstellung von (ii) verbessert werden. Bevorzugt werden die

Verbindungen (b), wie auch die anderen Komponenten zur Herstellung von (ii), mit einem möglichst geringen Gehalt an Wasser eingesetzt, um die Bildung von Kohlendioxid durch Reaktion des Wassers mit Isocyanatgruppen zu vermeiden.

- 5 Als Katalysatoren (d) können allgemein bekannte Verbindungen eingesetzt werden, die die Reaktion von Isocyanaten mit den gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen stark beschleunigen, wobei vorzugsweise ein Gesamtkatalysatorgehalt von 0,001 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, verwendet wird. Beispielsweise können folgende Verbindungen verwendet werden: Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, Dicyclohexylmethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-diamino-diethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, N-Methyl- bzw. N-Ethylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin-1,6, Pentamethyldiethylentriamin, Dimethylpiperazin, N-Dimethylaminoethylpiperidin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Azabicyclo-(2,2,0)-octan, 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan (Dabco) und Alkanolaminverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, Dimethylaminoethanol, 2-(N,N-Dimethylaminoethoxy)ethanol, N,N',N''-Tris-(dialkylaminoalkyl)hexahydro-25 triazine, z.B. N,N',N''-Tris-(dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Eisen(II)-chlorid, Zinkchlorid, Bleioctoat und vorzugsweise Zinnsalze, wie Zinndioctoat, Zinndiethylhexoat, Dibutylzinndilaurat und/oder Dibutylzinnmercaptid, 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Tetraalkylammoniumhydroxide, wie Tetramethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid, Alkalialkoholate, wie Natriummethylat und Kaliumisopropylat, und/oder Alkalisalze von langkettigen Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls seitenständigen OH-Gruppen.

- 35 Es hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen, die Herstellung von (ii) in Gegenwart von (d) durchzuführen, um die Reaktion zu beschleunigen.

- 40 Der Reaktionsmischung zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii) können gegebenenfalls (e) Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise Füllstoffe, oberflächenaktive Substanzen, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische, bakteriostatische wirkende Substanzen und die bereits genannten Molekularsiebe und Schaumstabilisatoren.

- Als oberflächenaktive Substanzen kommen z.B. Verbindungen in Betracht, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Struktur der Kunststoffe zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie die Natriumsalze von Ricinusölsulfaten oder von Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z.B. ölsaures Diethylamin, stearinsaures Diethanolamin, ricinolsaures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z.B. Alkali- oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethandisulfonsäure und Ricinolsäure. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), angewandt.
- 15 Geeignete Flammenschutzmittel sind beispielsweise Trikresylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2-chlorpropyl)phosphat, Tris(1,3-dichlorpropyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat, Tetrakis-(2-chlorethyl)-ethylendiphosphat, Dimethylmethanphosphonat, Diethanolaminomethylphosphonsäurediethylester sowie handelsübliche halogenhaltige Flammschutzpolyole. Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische oder organische Flammenschutzmittel, wie roter Phosphor, Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid, Arsenoxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat, Blähgraphit oder Cyanursäurederivate, wie z.B. Melamin, oder Mischungen aus mindestens zwei Flammschutzmitteln, wie z.B. Ammoniumpolyphosphaten und Melamin sowie gegebenenfalls Maisstärke oder Ammoniumpolyphosphat, Melamin und Blähgraphit und/oder gegebenenfalls aromatische Polyester zum Flammfestmachen der Polyisocyanat-polyadditionsprodukte verwendet werden. Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, der genannten Flammenschutzmittel, bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, zu verwenden.
- 35 Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwerungsmittel, Mittel zur Verbesserung des Abriebverhaltens in Anstrichfarben, Beschichtungsmittel usw. zu verstehen. Im einzelnen seien beispielsweise genannt: anorganische Füllstoffe wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrysotil und Talkum, Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze, wie Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid und Zinksulfid, sowie Glas u.a.. Vorzugsweise verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Copräzipitate
- 40
- 45

aus Bariumsulfat und Aluminiumsilikat sowie natürliche und synthetische faserförmige Mineralien wie Wollastonit, Metall- und Glasfasern geringer Länge. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Kohle, Melamin, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Pfropfpolymerisate sowie Cellulosefasern, Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan-, Polyesterfasern auf der Grundlage von aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäureestern und insbesondere Kohlenstofffasern. Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden.

Bevorzugt setzt man bei der Herstellung von (ii) 10 bis 70 Gew.-% Füllstoffe, bezogen auf das Gewicht von (ii), als (e) Hilfs- und/oder Zusatzstoffe ein. Als Füllstoffe verwendet man bevorzugt Talkum, Kaolin, Calciumcarbonat, Schwerspat, Glasfasern und/oder Mikroglaskugeln. Die Größe der Partikel der Füllstoffe ist bevorzugt so zu wählen, daß das Eintragen der Komponenten zur Herstellung von (ii) in den Raum zwischen (i) und (iii) nicht behindert wird. Besonders bevorzugt weisen die Füllstoffe Partikelgrößen von < 0,5 mm auf.

Die Füllstoffe werden bevorzugt in Mischung mit der Polyolkomponente bei der Umsetzung zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte eingesetzt.

Die Füllstoffe können dazu dienen, den im Vergleich beispielsweise zum Stahl größeren thermischen Ausdehnungskoeffizient der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte zu verringern und damit dem des Stahls anzupassen. Dies für einen nachhaltig festen Verbund zwischen den Schichten (i), (ii) und (iii) besonders vorteilhaft, da damit geringere Spannungen zwischen den Schichten bei thermischer Belastung auftreten.

Das Gewicht von (ii) entspricht per Definition dem Gewicht der zur Herstellung von (ii) eingesetzten Komponenten (a), (b) und (c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e).

Besonders bevorzugt setzt man zur Umsetzung mit (a), d.h. zur Herstellung von (ii) eine Mischung ein, die enthält:

(b1) 40 bis 98, bevorzugt 50 bis 80 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,9 bis 3,2, bevorzugt 2,5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 2500 bis 8000,

45

- (b2) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,9 bis 3,2, bevorzugt 2,5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 399 und
- 5 (b3) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% mindestens eines aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder araliphatischen Diols mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen,
- 10 wobei die Gewichtsangaben zu (b1), (b2) und (b3) jeweils auf das Gewicht der Summe der Komponenten (b1), (b2) und (b3) bezogen sind,
- (e1) 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der
- 15 Mischung, Schaumstabilisatoren,
- sowie
- (e2) 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung,
- 20 Molekularsiebe.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden die Isocyanate und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen bevorzugt in solchen Mengen zur Umsetzung

25 gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Isocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen 0,85 bis 1,25 : 1, vorzugsweise 0,95 bis 1,15 : 1 und insbesondere 1 bis 1,05 : 1, beträgt. Falls (ii) zumindest teilweise Isocyanuratgruppen gebunden ent-

30 halten, wird üblicherweise ein Verhältnis von NCO-Gruppen zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1, angewandt.

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden üblicherweise nach

35 dem one shot-Verfahren oder nach dem Prepolymerverfahren, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik hergestellt.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, nach dem Zwei-

40 komponentenverfahren zu arbeiten und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), gegebenenfalls die Katalysatoren (d) und/oder Hilfs- und/oder Zusatzstoffe (e) in der Komponente (A) zu vereinigen und bevorzugt innig miteinander zu vermischen und als Komponente (B) die Isocyanate (a) zu verwenden.

Die Komponente (c) kann der Reaktionsmischung enthaltend (a), (b) und gegebenenfalls (d) und/oder (e) zugeführt werden, und/oder den einzelnen, bereits beschriebenen Komponenten (a), (b), (A) und/oder (B). Die Komponente, die mit (c) gemischt wird, liegt
5 üblicherweise flüssig vor. Bevorzugt wird die Komponenten in die Komponente (b) gemischt.

Das Mischen der entsprechenden Komponente mit (c) kann nach allgemein bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann (c)
10 durch allgemein bekannte Beladungseinrichtungen, beispielsweise Luftbeladungseinrichtungen, bevorzugt unter Druck, beispielsweise aus einem Druckbehälter oder durch einen Kompressor komprimiert, z.B. durch eine Düse der entsprechenden Komponente zugeführt werden. Bevorzugt erfolgt eine weitgehende Durchmischung der ent-
15 sprechende Komponenten mit (c), so daß Gasblasen von (c) in der üblicherweise flüssigen Komponente bevorzugt eine Größe von 0,0001 bis 10, besonders bevorzugt 0,0001 bis 1 mm aufweisen.

Der Gehalt an (c) in der Reaktionsmischung zur Herstellung von
20 (ii) kann in der Rücklaufleitung der Hochdruckmaschine mit allgemein bekannten Meßgeräten über die Dichte der Reaktionsmischung bestimmt werden. Die Gehalt an (c) in der Reaktionsmischung kann über eine Kontrolleinheit bevorzugt automatisch auf der Grundlage dieser Dichte reguliert werden. Die Komponentendichte kann wäh-
25 rend der üblichen Zirkulation des Materials in der Maschine auch bei sehr niedriger Zirkulationsgeschwindigkeit online bestimmt und reguliert werden.

Das Sandwichelement kann beispielsweise hergestellt werden, indem
30 man den zwischen (i) und (iii) mit den Ausgangskomponenten zur Herstellung von (ii) zu befüllenden Raum mit Ausnahme von einer Zuleitung und Ableitung für die Ausgangskomponenten abdichtet, und die Ausgangskomponenten (a), (b), (c) und gegebenenfalls (d) und/oder (e) bevorzugt gemischt über die Zuleitung, bevorzugt mit
35 einer üblichen Hochdruckmaschine, in den Raum zwischen (i) und (iii) füllt.

Die Ausgangskomponenten werden üblicherweise bei einer Temperatur von 0 bis 100°C, vorzugsweise von 20 bis 60°C, gemischt und wie
40 bereits beschrieben in den Raum zwischen (i) und (iii) eingebracht. Die Vermischung kann mechanisch mittels eines Rührers oder einer Rührschnecke, bevorzugt aber durch das bei Hochdruckmaschinen übliche Gegenstromprinzip erfolgen, bei dem A- und B-Komponenten-Strahl sich im Mischkopf unter jeweils hohem Druck
45 treffen und vermischen, wobei der Strahl einer jeden Komponente auch geteilt sein kann. Die Reaktionstemperatur, d.h. die

Temperatur, bei der die Umsetzung erfolgt, beträgt üblicherweise > 20°C, bevorzugt 50 bis 150°C.

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii) der erfindungsgemäß
5 hergestellten Verbundelemente weisen bevorzugt ein Elastizitäts-
modul von > 275 MPa im Temperaturbereich von -45 bis +50°C (nach
DIN 53457), eine Adhäsion zu (i) und (iii) von > 4 MPa (nach DIN
53530), eine Dehnung von > 30% im Temperaturbereich von -45 bis
+50°C (nach DIN 53504), eine Zugfestigkeit von > 20 MPa (nach DIN
10 53504) und eine Druckfestigkeit von > 20 MPa (nach DIN 53421)
auf.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren,
erfindungsgemäßen Verbundelemente weisen folgende Vorteile gegen-
15 über bekannten Konstruktionen auf:

- Aufgrund des Einsatzes von (c) kann ein Schrumpf von (ii) und damit eine Beeinträchtigung der Haftung von (ii) an (i) und (iii) vermieden werden.
- 20 • Streben und ähnliche Versteifungselemente werden fast vollständig überflüssig. Dies führt zu einer erheblichen Kostenreduktion in der Produktion durch Materialersparnis und einen wesentlich einfacheren Korrosionsschutz.
- Bei einem Einsatz im Schiffbau ergeben sich durch das geringere
25 Gewicht eine höhere Tonnage bzw. ein geringerer Treibstoffverbrauch.
- Die Wartung beispielsweise hinsichtlich Korrosionsschutz wird wesentlich vereinfacht. Dadurch ergeben sich längere Instandsetzungsintervalle.
- 30 • Die Sandwichstruktur mit dem Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt, beispielsweise dem Polyurethanelastomer, führt zu einer besseren Energieabsorption und damit geringeren Rißfortpflanzung. Bekannte
Stahlkonstruktionen neigen nach einer Perforierung bei weiterer
Belastung stark zu einer Rißbildung, d.h. die Leckage breitet
35 sich großflächig über den Schiffsrumpf aus. Dadurch ergibt sich eine Minimierung des Schadensrisikos im Falle von Unfällen oder extremen Belastungen. Dieser verbesserte Sicherheitsstandard ist insbesondere für Tankschiffe vorteilhaft.
- Die bevorzugten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte auf der Basis
40 von Polyetherpolyalkoholen sind stabiler gegen einen hydrolytischen Abbau als Produkte auf der Basis von Polyesterpolyalkoholen. Dies bietet insbesondere für einen Einsatz der Verbundelemente im Schiffbau erhebliche Vorteile.

- Die bevorzugte Reaktionsmischung enthaltend die Polyetherpolyalkohole zur Herstellung von (ii) weist eine deutlich niedrigere Viskosität als Reaktionsmischungen auf der Basis von Polyesterpolyalkoholen auf. Dadurch ist eine einfachere und schnellere Fertigung der Verbundelemente möglich.
 - Der bevorzugte Gehalt an Füllstoffen in den bevorzugten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten bewirkt eine Verringerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von (ii) und damit eine Angleichung an die Koeffizienten von (i) und (iii). Spannungen zwischen (i), (ii) und (iii) durch eine thermischen Belastung insbesondere durch die Umgebungstemperatur, beispielsweise im Falle von Schiffsrümpfen durch unterschiedliche Wassertemperaturen, konnten erfindungsgemäß verringert werden. Die Haftung von (ii) an (i) und (iii) wurde dadurch nachhaltig verbessert.
 - Durch das bevorzugte Bestrahlen der Oberflächen von (i) und (iii) Sand konnte die Haftung von (ii) an (i) und (iii) deutlich verbessert werden. Durch die verbesserte Haftung werden stabilere und haltbarere Konstruktionselemente zugänglich.
- Entsprechend finden die erfindungsgemäß erhältlichen Verbundelemente Verwendung vor allem in Bereichen, in denen Konstruktionselemente benötigt werden, die großen Kräften standhalten, beispielsweise als Konstruktionsteile im Schiffbau, z.B. in Schiffsrümpfen, beispielsweise Schiffsdoppelrümpfe mit einer äußeren und einer inneren Wand, und Laderaumabdeckungen, oder in Bauwerken, beispielsweise Brücken oder als Konstruktionselemente im Hausbau, insbesondere in Hochhäusern.
- Die erfindungsgemäßen Verbundelemente sind nicht mit klassischen Sandwichelementen zu verwechseln, die als Kern einen Polyurethan- und/oder Polyisocyanurathartschaumstoff enthalten und üblicherweise zur thermischen Isolierung eingesetzt werden. Derartige bekannte Sandwichelemente wären aufgrund ihrer vergleichsweise geringeren mechanischen Belastbarkeit nicht für die genannten Anwendungsbereiche geeignet.

Patentansprüche

1. Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen:
- 5
- (i) 2 bis 20 mm Metall,
- (ii) 10 bis 300 mm Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte
- 10 erhältlich durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von 0,1 bis 50 Volumen-%, bezogen auf das Volumen der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (f) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen,
- (iii) 2 bis 20 mm Metall.
- 15
2. Verbundelemente nach Anspruch 1 enthaltend Luft als Gas (c).
3. Verbundelemente nach Anspruch 1 enthaltend Schaumstabilisatoren als (e).
- 20
4. Verbundelemente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als (b) mindestens ein Polyetherpolyol einsetzt.
5. Verbundelemente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- 25 (ii) 10 bis 70 Gew.-% Füllstoffe, bezogen auf das Gewicht von (ii), als (e) Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthält.
6. Verbundelemente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- 30 (ii) ein Elastizitätsmodul von > 275 MPa im Temperaturbereich von -45 bis $+50^{\circ}\text{C}$, eine Adhäsion zu (i) und (iii) von > 4 MPa, eine Dehnung von $> 30\%$ im Temperaturbereich von -45 bis $+50^{\circ}\text{C}$, eine Zugfestigkeit von > 20 MPa und eine Druckfestigkeit von > 20 MPa aufweist.
- 35 7. Verfahren zur Herstellung von Verbundelementen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zwischen (i) und (iii) Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii) durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von 0,1 bis 50 Volumen-%,
- 40 bezogen auf das Volumen der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (e) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen herstellt, die an (i) und (iii) haften.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in einer geschlossenen Form durchführt.
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man
5 eine Mischung einsetzt, die enthält:
- (b1) 40 bis 98, bevorzugt 50 bis 80 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,9 bis 3,2, bevorzugt 2,5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 2500 bis 8000,
10 (b2) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,9 bis 3,2, bevorzugt 2,5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 399 und
15 (b3) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% mindestens eines aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder araliphatischen Diols mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen,
- 20 wobei die Gewichtsangaben zu (b1), (b2) und (b3) jeweils auf das Gewicht der Summe der Komponenten (b1), (b2) und (b3) bezogen sind,
- (e1) 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der
25 Mischung, Schaumstabilisatoren,
- sowie
- (e2) 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der
30 Mischung, Molekularsiebe.
10. Verbundelemente erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 7.
-
- 35 11. Verwendung von Verbundelementen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder 10 als Konstruktionsteile im Schiffbau, beispielsweise in Schiffsrümpfen und Laderaumabdeckungen, oder in Bauwerken, beispielsweise Brücken.
- 40 12. Schiffe oder Brücken enthaltend Verbundelemente nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder 10.

Verbundelemente enthaltend Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte

Zusammenfassung

5

Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen:

- (i) 2 bis 20 mm Metall;
- (ii) 10 bis 300 mm Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von 1 bis 50 Volumen-%, bezogen auf das Volumen der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (f) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen,
- (iii) 2 bis 20 mm Metall.

20

25

30

35

40

45